

| | |
|--------------|---|
| Title | STUDIES ON SYNTHETIC USE OF ORGANOTIN HALIDE-BASE SYSTEMS |
| Author(s) | 芝田, 育也 |
| Citation | 大阪大学, 1987, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/559 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【1】

| | | | | |
|---------|-------------------------------|----------|----------|---|
| 氏名・(本籍) | 芝 | 田 | 育 | 也 |
| 学位の種類 | 工 | 学 | 博 | 士 |
| 学位記番号 | 第 | 7707 | 号 | |
| 学位授与の日付 | 昭和62年3月26日 | | | |
| 学位授与の要件 | 工学研究科応用精密化学専攻 学位規則第5条第1項該当 | | | |
| 学位論文題目 | 有機スズハライドー塩基系の合成的利用に関する研究 | | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 松田 治和 | | | |
| | 教授 園田 昇 | 教授 大平 愛信 | 教授 大城 芳樹 | |
| | 教授 竹本 喜一 | 教授 笠井 暢民 | 教授 林 晃一郎 | |

論文内容の要旨

本論文は、有機典型金属化合物の新しい利用法の開発を目的とし、とくに有機スズ化合物を用いて、その反応性および触媒としての利用を検討した結果をまとめたもので、緒言と本論4章、および結論からなっている。

緒言では、本研究の目的、およびその内容についての概略をのべている。

第1章では、有機スズ ω -ハロアルコキシドとヘテロクムレンとの反応による種々の5ないし6員環の複素環化合物合成について検討している。とくに、塩基性溶媒による著しい反応促進結果を見だし、温和な条件下で収率よく生成物が得られることを明らかにしている。また、基質や反応条件の生成物に及ぼす影響を詳細に検討し、反応中間体に関する考察の結果から、生成物の種類を制御する手法を見いだしている。

第2章では、第1章での反応をモデルとして開発したオキシランもしくはオキセタンとヘテロクムレンのシクロ付加反応について検討し、有機スズハライドー塩基錯体が極めて高い活性を有する触媒として作用することを見いだしている。

とくにここで開発された触媒は、過去に報告されているいかなる触媒よりも活性の高い優れたものであり、複素環化合物を高収率で合成することを可能にしている。またこのシクロ付加反応が、中性で極めて温和な条件下で進行するため、従来には報告されていない新しいタイプの生成物の単離が可能なることを見いだしている。

第3章では、有機スズハライドー塩基錯体がオキシランの酸塩化物による位置選択的な開環反応に対して効果的な触媒として作用し、 β -クロロエステルが収率よく選択的に得られることを明らかにして

いる。

第4章では、第1章で得られた知見である塩基のスズへの配位による分子内環化反応促進効果を利用することにより、N-トリプチルスタニル-2-オキサゾリドンの生成を経る2-オキサゾリドン誘導体の合成、およびスズアルコキシドによるハロラク톤の選択的開裂を利用した2-オキサジノン誘導体の合成が可能であることを明らかにしている。

結論では以上の研究成果をまとめて述べ、有機スズハライド-塩基系を用いる反応が有機合成化学をはじめ多方面に対して与える有用な知見を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、有機スズ化合物の特性を巧妙に利用して複素環化合物を合成し、さらにそれをモデルに触媒反応へと展開することを目的として研究を行ったものである。その主な成果は次のようになる。

- (1) 有機スズ ω -ハロアルコキシドがヘテロクムレンとの反応により複素環化合物合成の有用な反応剤となることを明らかにしている。また、基質や反応条件が反応性、生成物に及ぼす影響を詳細に検討し、反応機構を推察するとともに生成物の種類を制御する方法を確立している。
- (2) 上記の反応をモデルに、環状エーテルとヘテロクムレンからの複素環合成反応を新しい触媒反応として展開している。ここで非常に高い活性を示す有機スズハライド-塩基錯体を触媒として開発し、中性で温和な条件下での反応により種々の複素環化合物を合成する興味深い手法を提案している。
- (3) 合成化学上重要な課題であるオキシランの位置選択的な開環反応に対し、有機スズハライド-塩基錯体が有効な触媒として作用することを明らかにし、効率的な β -クロロエステル類の合成法を見いだしている。
- (4) 塩基の添加によるスズ上の極性置換基の活性化を利用して、種々の複素環化合物を合成し、有機合成化学の分野に適用範囲の広い新しい方法を提案している。

以上のように、本研究では有機スズ化合物の特性をたくみに利用したかずかずの合成反応を確立し、さらに殆ど例のない典型元素の触媒としての利用法を開発している。本研究で見いだされた有機スズハライド-塩基系を用いる一連の反応は、多くの有用な新知見を与えるものであり合成化学的にも貢献するところが大きい。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。